

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



AUSGEGEBEN AM
16. DEZEMBER 1932

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 566 151
KLASSE 12i GRUPPE 27

G 81157 II b 12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 1. Dezember 1932

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A. G. in Höllriegelskreuth b. München*)

Gewinnung der Luftbestandteile mit höherem Siedepunkt als Sauerstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. November 1931 ab

Es ist bekannt, daß sich von den Luftbestandteilen, die einen höheren Siedepunkt als Sauerstoff besitzen, in der folgenden Beschreibung werden diese kurz mit Krypton bezeichnet, nur ein geringer Teil bei der Zerlegung der Luft durch Tiefkühlung in dem flüssigen Sauerstoff des Verdampfungsgefäßes wiederfindet. Der überwiegende Teil des Kryptons ist in dem abziehenden gasförmigen Sauerstoff enthalten, und zwar in etwa fünf-
facher Konzentration gegenüber der atmosphärischen Luft. Es ist bereits vorgeschlagen worden, das Krypton aus dem gasförmigen Sauerstoff durch selektive Adsorption an Kohle oder Silica Gel zu gewinnen; doch hat dieses Verfahren erhebliche Nachteile, von denen nur die Diskontinuitätlichkeit des Verfahrens, die verhältnismäßig geringe Aufnahmefähigkeit der Adsorptionsmittel für Krypton bei dessen geringen Partialdruck und die schwierige Austreibung und Aufarbeitung des Adsorbates genannt seien. Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, das Krypton aus dem flüssigen Sauerstoff zu gewinnen, der in dem Verdampfungsgefäß des Luftzerlegungsapparates anfällt; dabei läßt sich aber aus den obengenannten Gründen keine quantitative Gewinnung des Kryptons erzielen, ferner treten bei der Rektifikation der Flüssigkeit Schwierigkeiten auf durch schnelle Verlegung der Böden mit den im flüssigen Ausgangssauerstoff enthaltenen

festen Verunreinigungen, wie Eis und feste Kohlensäure.

Alle diese Nachteile werden durch das vorliegende Verfahren vermieden. Es wurde nämlich gefunden, daß man das Krypton in höchster Konzentration und Ausbeute gewinnen kann, wenn man es aus dem bei der Zerlegung von Luft durch Tiefkühlung entweichenden gasförmigen Sauerstoff mit kryptonfreiem flüssigem Sauerstoff im Gegenstrom auswäscht. Dieses Resultat war um so überraschender, als es von vornherein unwahrscheinlich war, einen in einem Gase in der äußerst geringen Konzentration von nur etwa 5 Teilen pro Million enthaltenen Stoff mit technischen Waschmethoden mit guter Ausbeute zu gewinnen.

Trotzdem gelingt die Kryptonauswaschung in sehr befriedigender Weise, wenn man sie erfindungsgemäß in einer sehr gut wirkenden Rektifikationssäule durchführt. Dabei wird nach vorliegendem Verfahren ein wesentlich besseres und gleichmäßigeres Arbeiten der Waschvorrichtung dadurch erzielt, daß als Ausgangsstoff gasförmiger, durch Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung entweichender Sauerstoff zur Anwendung gelangt, denn dieser enthält keinerlei Verunreinigungen mehr, die sich in fester Form auf den Rektifikationsböden abscheiden können.

Wesentlich für das Gelingen des Verfahrens ist die Verwendung von kryptonfreiem oder

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Paul Schuftan in Höllriegelskreuth b. München.

praktisch kryptonfreiem Sauerstoff als Wasch-
flüssigkeit. Dieser wird erfindungsgemäß da-
durch erzeugt, daß ein Teil des Sauerstoffes
bei der Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung
im oberen Teile der Waschvorrichtung ver-
flüssigt wird.

Die Gegenstromauswaschung des Kryptons
aus dem gasförmigen Sauerstoff erfolgt am
einfachsten in einem senkrecht stehenden
Röhrenbündel, in das der aus dem Verdamp-
fungsgefäß des Luftzerlegungsapparates aus-
tretende Sauerstoff unten mit etwa Siede-
temperatur dampfförmig eintritt. Das Röhren-
bündel wird von außen in geeigneter Weise
gekühlt, zweckmäßig durch den abziehenden
kalten Stickstoff, dessen Menge und Temperatur
zur Bildung genügender Mengen von Wasch-
flüssigkeit (Sauerstoff) ausreicht. Mit der
gleichen Wirkung kann die Bildung der Wasch-
flüssigkeit auch in einem Kondensator bewirkt
werden, der sich am Kopfe der Waschsäule
befindet und mit flüssiger Luft oder mit flüssi-
gem Stickstoff usw. beschickt wird.

Mit besonderem Vorteil wird als Wasch-
vorrichtung eine gut wirkende Rektifikations-
säule verwendet, in die der vom Verdampfungs-
gefäß kommende Sauerstoffdampf von unten
eintritt, während sich am Kopfe der Säule
ein Kondensator befindet. In diesem Falle ist
die Auswaschung durch kondensierten flüssigen
Sauerstoff infolge des höheren Wirkungsgrades
der Säule noch besser.

Die weitere Anreicherung der erhaltenen
Waschflüssigkeit an Krypton kann am ein-
fachsten in der Weise erfolgen, daß man die
Waschflüssigkeit aus der Waschvorrichtung
wieder in das Sauerstoffverdampfungsgefäß des
Luftzerlegungsapparates zurückführt. Dabei
reichert sich das Krypton mehr und mehr
in dem flüssigen Sauerstoff des Verdampfungs-
gefäßes an, der am Ende der Betriebsperiode
des Zerlegungsapparates abgezogen und auf
reines Krypton verarbeitet wird.

Eine andere Möglichkeit der Anreicherung,
die den Vorteil hat, kontinuierlich Krypton
von willkürlich einstellbarer Konzentration zu
liefern, besteht darin, daß man den krypton-
haltigen flüssigen Sauerstoff nach Verlassen der
Waschsäule auf eine zweckmäßig unter der
Waschsäule befindliche Rektifikationssäule auf-
gibt, die unten beheizt wird. Die aus dieser
Zusatzsäule entweichenden Dämpfe werden
unten wieder in die Waschsäule zurückgeleitet.
In diesem Falle ist zwecks quantitativer Ge-
winnung des Kryptons am Ende der Betriebs-
periode des Zerlegungsapparates auch der
flüssige Sauerstoff des Verdampfungsgefäßes in
der Rektifikationssäule einzudampfen, oder man
läßt dauernd eine kleine Menge von flüssigem
Sauerstoff aus dem Verdampfungsgefäß mit in
die Zusatzsäule eintreten, um eine Anreiche-

rung von Krypton im Kondensator zu ver-
hindern.

Die Ausführung des Verfahrens sei im folgen-
den an Hand von zwei Beispielen beschrieben, 65
wobei zwei Spezialfälle herausgegriffen worden
sind.

In Fig. 1 bedeutet 1 die Drucksäule, 2 die
obere Säule und 3 das Verdampfungsgefäß mit
Kondensator eines Luftzerlegungsapparates. 70
Der bei 4 aus dem Verdampfungsgefäß aus-
tretende gasförmige kryptonhaltige Sauerstoff
wird in das senkrecht stehende Röhrenbündel 5
geleitet, dessen Mantelrohr 6 von dem erzeug-
ten kalten gasförmigen Stickstoff durchströmt 75
wird, der bei 8 austritt. Da der Stickstoff um
 13° kälter ist als der Sauerstoff und da dessen
Menge etwa das Vierfache der Sauerstoffmenge
beträgt, findet im oberen Teil von 5 eine reich-
liche Kondensation von Sauerstoff statt. Die 80
entgegen dem Gasstrom zurückfließende Flüssig-
keit wäscht aus dem aufsteigenden gasförmigen
Sauerstoff das Krypton aus und wird dabei
zum größten Teil wieder verdampft und so an
Krypton angereichert. Da der in den oberen 85
Teil des Röhrenbündels gelangende gasförmige
Sauerstoff durch die beschriebene Auswaschung
von Krypton befreit worden war, gelingt es
durch die beschriebene Anordnung also, im
oberen Teil des Kondensators eine krypton- 90
freie Waschflüssigkeit zu erzeugen. Die das
Krypton enthaltende Waschflüssigkeit fließt
durch 4 in das Verdampfungsgefäß 3 zurück;
dort findet eine weitere progressive Anreiche- 95
rung des Kryptons statt. Am Ende der Be-
triebsperiode des Zerlegungsapparates wird die
praktisch das gesamte Krypton der verarbeiteten
Luft enthaltende Flüssigkeit des Ver-
dampfungsgefäßes bei 9 abgezogen und in
bekannter Weise auf Reinkrypton verarbeitet. 100

Bei der Arbeitsweise nach Fig. 2 erfolgt die
Auswaschung und Anreicherung des Kryptons
in Rektifikationssäulen. Der aus dem Ver-
dampfungsgefäß 3 des Zerlegungsapparates aus-
tretende kryptonhaltige Sauerstoff wird in die 105
mit Rektifikationsböden ausgestattete Wasch-
säule 4 eingeleitet. Die Kondensation der
kryptonfreien Waschflüssigkeit erfolgt hier in
dem aufgesetzten Kondensator 5, der mit
flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Dieser wird 110
durch Ventil 8 zugeführt. Die Wirkung der
Säule 4 entspricht im Prinzip der beschriebenen
Wirkung des Rohrbündels 5 (Fig. 1). Der das
Krypton enthaltende, am Fuße der Säule 4
ankommende flüssige Sauerstoff wird auf die 115
unter 4 befindliche Anreicherungssäule 6 auf-
gegeben und dort weiterkonzentriert. Die
Heizung dieser Säule erfolgt mit komprimierter
Luft, deren Menge durch Ventil 9 geregelt wird.
Das hochkonzentrierte Krypton kann aus dem 120
Verdampfungsgefäß 7 im gasförmigen Zustand
bei 10 oder auch im flüssigen Zustand abge-

zogen werden. Bei der zuletzt beschriebenen Arbeitsweise ist es möglich, das Krypton in kontinuierlichem Strom und in beliebig regelbarer Konzentration zu erhalten.

5 Die Wirkung der Säule 4 mit Kondensator 5 soll nun an einem Beispiel noch näher erläutert werden.

Es soll angenommen werden, daß in Fig. 2 aus 3 in die Säule 4 100 cbm dampfförmiger kryptonhaltiger Sauerstoff eintreten und daß mit diesem Dampf eine Flüssigkeit mit der 10 fachen Kryptonkonzentration im Gleichgewicht steht. Wenn die aus Säule 4 in Säule 6 herunterlaufende Flüssigkeit alles Krypton enthalten soll, so muß deren Menge 10 cbm betragen, d. h. bei Annahme gleicher Verdampfungswärmen von Krypton und Sauerstoff müssen in dem Kondensator 5 10 cbm Sauerstoff kondensiert werden.

20 Wird die Vorrichtung in Betrieb gesetzt, so kondensiert zunächst in 5 eine kryptonhaltige Flüssigkeit, und zwar wird der erste kondensierende Tropfen entsprechend dem Gleichgewicht die 10 fache Kryptonkonzentration besitzen wie der Ausgangssauerstoff; im Laufe der weiteren Kondensation muß jedoch infolge der fortschreitenden Verarmung der Gasphase an Krypton ein immer kryptonärmeres Kondensat anfallen. Im ganzen wird also gleich 30 nach der Inbetriebsetzung die im Kondensator anfallende Flüssigkeit zwar kryptonhaltig sein, aber das Krypton in geringerer Konzentration enthalten, als dem Gleichgewicht mit dem in der Säule eintretenden kryptonhaltigen Sauerstoff entspricht. Beim Herunterrieseln durch 15 die Säule muß sich diese Flüssigkeit mit aufsteigenden Dämpfen ins Gleichgewicht setzen, d. h. aus dem Dampf Krypton aufnehmen, während gleichzeitig die äquivalente Menge Sauerstoff verdampft wird. Die nunmehr in den Kondensator 5 gelangenden Dämpfe werden also bereits kryptonärmer sein als zuerst, infolgedessen auch das entstehende Kondensat. Die Verarmung der aufsteigenden Dämpfe an 5 Krypton geht fortschreitend immer weiter, bis im Beharrungszustand schließlich nur noch kryptonfreier Sauerstoff in den Kondensator 5 gelangen kann, in dem 10 cbm kryptonfreier Sauerstoff kondensiert werden, während 10 Teile Sauerstoff mit dem gesamten Krypton, das im Ausgangssauerstoff vorhanden war, die Säule unten verlassen.

Die Arbeitsweise nach Fig. 1 ist nur in bau-

licher Hinsicht verschieden, die Wirkung aber dieselbe.

Bei einem älteren Verfahren wird der kryptonhaltige Sauerstoff in flüssiger Form oben auf eine Säule aufgegeben. Die abziehenden Dämpfe müssen mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen, also kryptonhaltig sein, so daß ein 60 erheblicher Teil des Kryptons mit den Dämpfen verlorengehen muß. Demgegenüber ist es erstmalig mit dem neuen Verfahren möglich, das gesamte in der Luft enthaltene Krypton zu gewinnen.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, daß bei der Benutzung gasförmigen Sauerstoffes als Ausgangsmaterial eine Verlegung der Böden durch Verunreinigung nicht erfolgen kann, weil dieser keine nachweisbaren Spuren von störenden Verunreinigungen 70 mehr enthält.

Das beschriebene Verfahren gestattet eine kontinuierliche und quantitative Gewinnung des Kryptons aus der Luft in bisher unerreich- 75 ter Konzentration; es kann mit den einfachsten Mitteln und ganz geringen Betriebskosten ausgeführt werden. Mit dem Krypton zusammen werden die eingangs erwähnten Stoffe gewonnen, die einen höheren Siedepunkt als Sauerstoff 80 besitzen, insbesondere auch das Xenon.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung der Luft- 85 bestandteile mit höherem Siedepunkt als Sauerstoff bei der Luftzerlegung durch Tiefkühlung, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei der Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung gewonnenen gasförmigen, z. B. 90 Krypton und Xenon enthaltenden Sauerstoff einer Gegenstromwaschung mit praktisch kryptonfreiem flüssigem Sauerstoff unterwirft, der durch Rektifikation des Ausgangssauerstoffes unter Kondensation 95 des kryptonhaltigen Sauerstoffes im oberen Teil der Waschvorrichtung gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anreicherung der erhaltenen Waschflüssigkeit durch Rück- 100 führung dieser in das Verdampfungsgefäß des Zerlegungsapparates oder in einer besonderen Zusatzsäule erfolgt, die zweckmäßig unterhalb der Waschsäule steht und aus der die Dämpfe wieder in die Wasch- 105 säule zurückgeleitet werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

The diagram illustrates a gas chromatograph system with two parallel columns. The left column (2) is connected to a gas inlet (8) at the top and a detector (3) at the bottom. The right column (4) is connected to a gas inlet (10) at the bottom and a detector (5) at the top. Both columns have a central tube (6) running through them. The detectors (3 and 5) are shown as vertical assemblies with internal components. The system includes various valves and connections for gas flow, with labels N_2 and O_2 indicating gas inlets at the top of the columns.